

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
17 avril 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/031058 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
B01J 27/053, B01D 53/86, C01B 17/50

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/03427

(22) Date de dépôt international : 8 octobre 2002 (08.10.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/12987 9 octobre 2001 (09.10.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : AXENS  
[FR/FR]; 89, boulevard Franklin Roosevelt, F-92500 Rueil  
Malmaison (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : NEDEZ,  
Christophe [FR/FR]; 8, rue Maurice Fournier, F-30340  
Salindres (FR). RAY, Jean-Louis [FR/FR]; 16, rue Gar-  
nier, F-92220 Neuilly-sur Seine (FR).

(74) Mandataires : NEYRET, Daniel etc.; Cabinet Lavoix, 2,  
Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet  
OAPI (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF A TiO<sub>2</sub> COMPOSITION AS CATALYST FOR HYDROLYZING COS AND/OR HCN

(54) Titre : UTILISATION D'UNE COMPOSITION A BASE DE TiO<sub>2</sub> COMME CATALYSEUR POUR REALISER L'HYDRO-  
LYSE DES COS ET/OU D'HCN

(57) Abstract: The invention concerns the use of a composition based on TiO<sub>2</sub> as catalyst for hydrolyzing COS and/or HCN in a gas  
mixture, said composition containing at least 1 wt. % of at least an alkaline-earth metal sulphate selected among calcium, barium,  
strontium and magnesium.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'une composition à base de TiO<sub>2</sub> comme catalyseur pour réaliser l'hydrolyse de  
COS et/ou d'HCN dans un mélange gazeux, ladite composition renfermant au moins 1 % en poids d'au moins un sulfate d'un métal  
alcalino-terreux choisi parmi le calcium, le baryum, le strontium et le magnésium.

WO 03/031058 A1

UTILISATION D'UNE COMPOSITION A BASE DE TIO<sub>2</sub> COMME CATALYSEUR POUR REALISER  
L'HYDROLYSE DES COS ET/OU D'HCN

L'invention concerne le domaine des catalyseurs. Plus précisément, elle concerne l'utilisation de catalyseurs destinés à favoriser les réactions d'hydrolyse de l'oxysulfure de carbone (COS) et de l'acide cyanhydrique (HCN) dans des mélanges gazeux, émis notamment dans les installations de cogénération.

On rappelle que la cogénération est une technique de production simultanée d'électricité et d'énergie thermique utile (sous forme de vapeur d'eau ou de gaz de combustion) à partir d'un combustible tel que du gaz naturel, du bois, etc. Ce domaine est en continuelle croissance. La plupart des unités de cogénération sont utilisées sur des installations de production d'électricité.

Les gaz issus d'une installation de cogénération doivent répondre à des spécifications bien particulières, liées aux exigences des procédés placés en aval. Le COS et/ou l'HCN sont ainsi des constituants souvent rencontrés qu'il est nécessaire d'éliminer efficacement, par exemple par voie catalytique.

Lors de ces transformations, il ne faut pas, cependant, déplacer le problème en subissant des réactions secondaires parasites. La réaction dite de « shift conversion » du CO :

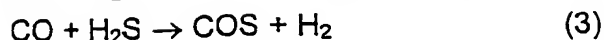
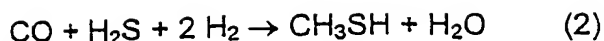
20



doit, en particulier, être évitée, car elle présente le handicap majeur d'amoindrir le pouvoir calorifique du gaz de synthèse du fait d'une hausse induite de la concentration du CO<sub>2</sub> en présence. Un autre défaut de cette réaction (1) réside dans son caractère exothermique, qui conduit dès lors à une hausse de la température du milieu.

Par ailleurs, le catalyseur mis en œuvre pour l'élimination du COS et/ou de l'HCN doit, avantageusement, ne pas conduire à la formation d'acide formique (HCOOH) qui viendrait contaminer les gaz en présence et causerait également un vieillissement accéléré du catalyseur, donc réduirait son efficacité et sa durée de vie.

D'autres réactions parasites pareillement à éviter sont celles conduisant à la formation de mercaptans (2), mais aussi de COS à partir d'H<sub>2</sub>S (3).



Dans le cas spécifique de la mise en oeuvre de résidus pétroliers lourds, des traces de métaux carbonyles tels que  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ou  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  sont rencontrées. Un catalyseur efficace d'hydrolyse du COS et de l'HCN doit préférentiellement se montrer inerte vis-à-vis de ces complexes organométalliques, afin de ne pas être empoisonné au cours de son utilisation dans ce type de circonstances.

Un catalyseur d'hydrolyse du COS et de l'HCN doit également conserver au mieux ses qualités en présence d'ammoniac et d'acide chlorhydrique, qui peuvent également se rencontrer dans les gaz à traiter.

Il faut enfin veiller à ce que le catalyseur à mettre en jeu ne présente pas lui-même de toxicité pour la santé humaine et pour l'environnement.

Typiquement, les gaz à traiter comprennent des concentrations en  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  respectivement incluses entre 10 et 40%, entre 15 et 70%, entre 200 ppm et 3%, et entre 0,5 et 25%. La teneur en COS est habituellement comprise entre 20 et 3000 ppm, celle en HCN peut atteindre 1000 ppm. Des concentrations respectives en  $\text{NH}_3$  et HCl comprises entre 0 et 2% et entre 0 et 500 ppm ont été rencontrées. L'ensemble des concentrations qui ont été citées et seront citées par la suite sont exprimées en volume. Les conversions de COS et HCN sont, en général, à assurer à une température comprise entre 100 et 280°C et sous une pression pouvant aller au-delà de 60 bars.

Différents catalyseurs d'hydrolyse du COS ou de l'HCN sont rencontrés dans la littérature. On connaît ainsi des formulations de type K/alumine, CoMo/alumine, NiMo/alumine, Cr/ $\text{TiO}_2$ . Ils présentent cependant en général des performances médiocres dans le cas d'une hydrolyse conjointe du COS et de l'HCN, et donnent lieu à un niveau élevé de shift conversion du CO. Les catalyseurs à base d'alumine induisent également des réactions de formation d'acide formique, voire de mercaptans. Sur l'ensemble des catalyseurs de l'art antérieur, des décompositions de métaux carbonyles sont également observées. Enfin, certains de ces catalyseurs, par exemple ceux qui sont dopés au chrome, posent des problèmes aigus vis-à-vis de la santé humaine ainsi que de l'environnement.

Le but de l'invention est de proposer des catalyseurs d'hydrolyse du COS et de l'HCN utilisables dans des installations de cogénération, présentant une très bonne efficacité et étant exempts des inconvénients précités.

A cet effet, l'invention a pour objet une utilisation d'une composition  
5 à base de  $\text{TiO}_2$  comme catalyseur pour réaliser l'hydrolyse de COS et/ou d'HCN dans un mélange gazeux, ladite composition renfermant au moins 1% en poids, de préférence au moins 5%, d'au moins un sulfate d'un métal alcalino-terreux choisi parmi le calcium, le baryum, le strontium et le magnésium.

10 Selon une forme préférée de l'invention, cette composition comprend au moins 40% en poids de  $\text{TiO}_2$ , préférentiellement au moins 60%.

Ledit sulfate est préférentiellement du sulfate de calcium.

De préférence la composition renferme également au moins un composé choisi parmi les argiles, les silicates, le sulfate de titane, les fibres  
15 céramiques à une teneur totale inférieure ou égale à 30% en poids, de préférence comprise entre 0,5 et 15%.

De préférence, cette composition renferme au moins 60% en poids de  $\text{TiO}_2$ , au moins 0,1% en poids et au plus 20% en poids, avantageusement au plus 15%, préférentiellement au plus 10%, d'un composé dopant ou d'une  
20 combinaison de composés dopants choisis parmi les composés de fer, de vanadium, de cobalt, de nickel, de cuivre, de molybdène et de tungstène.

Le ou les composés dopants sont préférentiellement des oxydes.

Préférentiellement, ce catalyseur a été mis en forme par extrusion.

Sa section transversale peut être alors comprise, par exemple,  
25 entre 0,5 et 8mm, préférentiellement entre 0,8 et 5mm.

Dans une application privilégiée de l'invention, le mélange gazeux est issu d'une installation de cogénération.

Comme on l'aura compris, l'invention consiste en l'utilisation d'une composition à base d'oxyde de titane et contenant au moins un sulfate de  
30 métal alcalino-terreux, voire également d'autres composés, comme catalyseur pour assister les réactions d'hydrolyse de COS et HCN, en particulier dans une installation de cogénération. Simultanément, les autres réactions parasites de formation d'acide formique, de génération de mercaptans et de décomposition de métaux carbonyles sont avantageusement limitées par

rapport à ce qui est observé avec l'ensemble des catalyseurs de l'art antérieur dans ce type d'application.

Selon l'invention, un premier composant principal du produit utilisable comme catalyseur est de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ . L'autre composant principal est un sulfate d'un métal alcalino-terreux, choisi parmi le groupe  
5 constitué par le calcium, le baryum, le strontium et le magnésium. La fonction de ce sulfate est de permettre de parvenir au meilleur compromis entre les conversions désirées et la minimisation des réactions parasites.

Avantageusement, l'oxyde de titane représente au moins 40% en  
10 poids de la composition, préférentiellement au moins 60%.

Le sulfate d'alcalino-terreux préférentiellement utilisé est le sulfate de calcium.

La teneur minimale de la composition en sulfate d'alcalino-terreux est de 1% en poids, préférentiellement de 5%.

En plus de l'oxyde de titane et du sulfate d'alcalino-terreux, la  
15 composition peut aussi renfermer au moins un composé choisi parmi les argiles, les silicates, le sulfate de titane, les fibres céramiques. La teneur totale de ce ou ces composés n'excède pas 30% en poids, et est de préférence comprise entre 0,5 et 15%.

Dans une variante particulièrement avantageuse de l'invention, la  
20 composition renferme :

- au moins 60% en poids d'oxyde de titane ;
- au moins 5% en poids de sulfate d'alcalino-terreux ;
- au moins 0,1% et au plus 20% en poids, avantageusement au  
25 plus 15%, et préférentiellement au plus 10% d'un composé dopant ou d'une combinaison de composés dopants choisis parmi des composés de fer, de vanadium, de cobalt, de nickel, de cuivre, de molybdène et de tungstène, par exemple sous forme d'oxydes.

Cet apport de dopant(s) peut être effectué à l'occasion de la mise  
30 en forme de l'oxyde de titane et du sulfate d'alcalino-terreux, ou postérieurement à cette opération. Dans cette dernière hypothèse, une imprégnation à sec d'une ou plusieurs solutions de sels métalliques est préférée, la préparation s'achevant conventionnellement par une opération  
35 thermique.

Le catalyseur peut se présenter sous toute forme connue : poudre, billes, extrudés, monolithes, matériau concassé, etc. La forme préférée de

l'invention est l'extrudé, qu'il soit cylindrique ou polylobé. Dans le cas d'une mise en forme par malaxage suivi d'une extrusion, la section transversale de l'extrudé est avantageusement comprise entre 0,5 et 8 mm, de préférence comprise entre 0,8 et 5 mm.

5 On va à présent décrire différents exemples de compositions utilisables dans l'invention, leurs procédés de préparation et leurs propriétés dans le cas de l'utilisation envisagée, à savoir comme catalyseur pour la réalisation d'une hydrolyse de COS et HCN, dans des mélanges gazeux à base de CO et H<sub>2</sub> renfermant typiquement de la vapeur d'eau, du COS, de  
10 l'H<sub>2</sub>S, et éventuellement de l'HCN, du NH<sub>3</sub> et de l'HCl.

On a fabriqué trois catalyseurs de compositions conformes à l'invention, dénommés A, B et C, par le procédé suivant.

A une suspension d'oxyde de titane obtenue par hydrolyse et filtration dans le procédé classique d'attaque sulfurique de l'ilménite, une  
15 suspension de chaux est ajoutée afin de neutraliser l'ensemble des sulfates présents. Ceci fait, la suspension est séchée à 150°C durant une heure. La poudre est alors malaxée en présence d'eau et d'acide nitrique. La pâte générée est extrudée au travers d'une filière pour obtenir des extrudés ayant une forme cylindrique. Après séchage à 120°C et calcination à 450°C, les  
20 extrudés présentent un diamètre de 3,5mm, une surface spécifique de 116 m<sup>2</sup>/g pour un volume poreux total de 36ml/100g. Le taux de TiO<sub>2</sub> est de 88% pour une teneur en CaSO<sub>4</sub> de 11%, la perte au feu complétant le bilan à 100%. Ce catalyseur est dénommé A.

La catalyseur B résulte d'une imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de nickel sur A, suivie d'un séchage à 120°C et d'une  
25 calcination à 350°C. B affiche alors un taux massique de nickel (exprimé en NiO) de 2,1%.

Le catalyseur C résulte d'une imprégnation à sec d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre sur A, suivie d'un séchage à 120°C et d'une  
30 calcination à 350°C. C affiche alors un taux massique de cuivre (exprimé en CuO) de 4%.

Parallèlement à cela, on a sélectionné trois catalyseurs dénommés D, E et F appartenant à l'art antérieur et se présentant sous forme d'extrudés cylindriques. D est un catalyseur à base d'oxyde de titane et dopé à l'oxyde de  
35 chrome, mais ne renfermant pas de sulfates. E et F sont des catalyseurs à base d'alumine.

Les compositions et surfaces spécifiques des catalyseurs A à F sont regroupées dans le tableau 1.

5

Tableau I. Caractéristiques des catalyseurs étudiés

| Catalyseur                         | A    | B    | C    | D    | E    | F    |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| TiO <sub>2</sub> (%)               | 88,0 | 86,2 | 84,5 | 90,0 | -    | -    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | -    | -    | -    | -    | 80   | 80   |
| CaSO <sub>4</sub> (%)              | 11,0 | 10,8 | 10,6 | -    | -    | -    |
| NiO (%)                            | -    | 2,1  | -    | -    | -    | 3,1  |
| CuO (%)                            | -    | -    | 4,0  | -    | -    | -    |
| CoO (%)                            | -    | -    | -    | -    | 3,4  | -    |
| MoO <sub>3</sub> (%)               | -    | -    | -    | -    | 14,2 | 14,5 |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | -    | -    | -    | 6,2  | -    | -    |
| Surface                            | 116  | 105  | 101  | 72   | 177  | 191  |
| spécifique (m <sup>2</sup> /g)     |      |      |      |      |      |      |
| Diamètre (mm)                      | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 1,6  | 1,6  |

On a ensuite étudié les résultats procurés par ces divers catalyseurs lors du traitement de gaz ayant la composition suivante, représentative de celle que l'on peut retrouver pour les gaz issus d'une installation de cogénération (tous les pourcentages sont ici donnés en volume) :

- de 30 à 40% pour CO et H<sub>2</sub> ;
- de 2 à 18% pour H<sub>2</sub>O ;
- de 0 à 2000 ppm pour COS, avec une concentration en H<sub>2</sub>S environ décuple de celle du COS mais jamais inférieure à 2000 ppm;
- de 0 à 500 ppm pour HCN ;
- de 0 à 1000 ppm pour NH<sub>3</sub> ;
- de 0 à 150 ppm pour HCl.

La température de ces gaz a été fixée entre 180 et 280°C, et leur pression entre 1 et 10 bars. La vitesse spatiale (VVh, c'est à dire le rapport

entre le poids de charge traité par unité de temps au poids de catalyseur utilisé) a été fixée entre 2950 et 5900h<sup>-1</sup>.

5            Exemple 1

Une première série d'expériences a été menée en l'absence d'HCN, mais également de NH<sub>3</sub> et d'HCl, la concentration en COS en entrée de réacteur étant de 2000 ppm.

10           Lorsque la température est de 220°C, la pression de 1 bar et la teneur en eau en entrée de réacteur de 8%, pour une VVh de 5900 h<sup>-1</sup>, les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A, B, C, D, E et F sont de 95,5, 97,5, 96,2, 78,5, 56,6 et 57,4%.

15           Lorsque la température est de 210°C, la pression de 1 bar et la teneur en eau en entrée de réacteur de 18%, pour une VVh de 5900 h<sup>-1</sup>, les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A, D et E sont de 98,2, 72,4 et 52,1%.

Exemple 2

20           Une deuxième série d'expériences a été conduite en présence de 500 ppm d'HCN, mais en l'absence de NH<sub>3</sub> et d'HCl, la concentration en COS en entrée de réacteur étant de 2000 ppm.

             Lorsque la température est de 220°C, la pression de 1 bar et la teneur en eau en entrée de réacteur de 8%, pour une VVh de 5900 h<sup>-1</sup>, les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A, B, C, D, E et F sont de 85,8, 90,5, 90,2, 68,5, 40,2 et 41,8%. Simultanément, les conversions d'HCN obtenues par les mêmes catalyseurs sont respectivement de 95,5, 98,2, 97,1, 96,0, 85,2 et 81,3%. Dans le même temps, la production parasite de CO<sub>2</sub>, via une shift conversion du CO, est en volume respectivement de 0,15, 0,2, 0,2, 1,1, 1,4 et 2,3%, l'augmentation de  
30           température subie étant inférieure à 1°C pour les catalyseurs A, B et C, mais de 7, 10 et 15°C pour les catalyseurs D, E et F. De plus, 10, 6 et 15% de l'HCN transformé est en fait hydrogéné en CH<sub>4</sub> avec respectivement D, E et F, là où moins de 1% l'est avec A, B et C.

35           Lorsque la température est de 220°C, la pression de 1 bar et la teneur en eau en entrée de réacteur de 15%, pour une VVh de 5900 h<sup>-1</sup>, les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A, D, E et F sont de 94,0, 78,4, 50,4 et 48,7%. Alors, les conversions d'HCN obtenues



respectivement par les quatre mêmes catalyseurs sont de 95,7, 95,5, 88,6 et 84,9%. Dans le même temps, la production parasite de  $\text{CO}_2$ , via une shift conversion du CO, est en volume de 0,15, 0,7, 3,3 et 3,1%, l'augmentation de température subie étant inférieure à  $1^\circ\text{C}$  pour le catalyseur A, mais de 5, 17 et 5 17 $^\circ\text{C}$  pour les catalyseurs D, E et F. La même remarque sur la formation de méthane que celle formulée dans l'exemple 1 est valable pour cet exemple.

Lorsque la température est de  $180^\circ\text{C}$ , la pression de 10 bar et la teneur en eau en entrée de réacteur de 6% pour une VVh de  $2950\text{ h}^{-1}$ , les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A et B sont 10 de 94,6 et 97,1%. Simultanément, les conversions d'HCN obtenues respectivement par les deux mêmes catalyseurs sont de 90,8 et 93,7%. Aucune formation significative parasite de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{CH}_4$ , ni aucune élévation spéciale de température n'est alors constatée.

### 15      Exemple 3

Une troisième série d'expériences a été conduite en présence de 500 ppm d'HCN et de 2000 ppm de  $\text{NH}_3$ , la concentration du COS en entrée de réacteur étant de 2000 ppm.

Lorsque la température est de  $220^\circ\text{C}$ , la pression de 1 bar et la 20 teneur en eau en entrée de réacteur de 15%, pour une VVh de  $5900\text{ h}^{-1}$ , les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A, D et E sont de 94,1, 74,4 et 41,4%. Simultanément les conversions d'HCN obtenues respectivement par les trois mêmes catalyseurs sont de 95,8, 91,5 et 78,4%.

### 25      Exemple 4

Une quatrième série d'expériences a été conduite en présence de 500 ppm d'HCN et de 150 ppm d'HCl, la concentration en entrée de réacteur de COS étant de 2000 ppm.

Lorsque la température est de  $220^\circ\text{C}$ , la pression de 1 bar et la 30 teneur en entrée en eau de 8%, pour une VVh de  $5900\text{ h}^{-1}$ , les conversions du COS obtenues respectivement par les catalyseurs A, D et E sont de 70,6, 58,4 et 25,9%. Alors, les conversions d'HCN obtenues respectivement par les trois mêmes catalyseurs sont de 90,5, 51,0 et 30,7%. Lorsque l'alimentation du réacteur en HCl est coupée, le reste des conditions demeurant inchangé, la 35 performance de A pour l'hydrolyse du COS revient progressivement à la normale, au contraire de celle de D qui ne récupère qu'imparfaitement son niveau initial, E ayant quant à lui visiblement été définitivement endommagé.

A partir des observations ici faites, on constate que les catalyseurs selon l'invention présentent un compromis optimal entre des conversions très élevées du COS et de l'HCN, une insensibilité à la présence de  $\text{NH}_3$ , une résistance et une réversibilité à l'exposition à l'HCl pour la conversion du COS  
5 (celle de l'HCN n'étant de toute façon pas affectée par l'HCl), ainsi qu'une limitation remarquable des formations de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CH}_4$ .

Les catalyseurs selon l'art antérieur présentent, en revanche, des niveaux de conversion sensiblement plus faibles pour le COS et, le plus souvent, pour l'HCN, et entraînent tous la formation de composés indésirés,  
10 ainsi qu'une exothermie parasite accrue. Par ailleurs, une exposition à des sous-produits pouvant être conventionnellement rencontrés ( $\text{NH}_3$ , HCl) se passe difficilement, voire cause des dommages graves à la performance catalytique.

## REVENDICATIONS

1. Utilisation d'une composition à base de  $\text{TiO}_2$  comme catalyseur pour réaliser l'hydrolyse de COS et/ou d'HCN dans un mélange gazeux, ladite  
5 composition renfermant au moins 1% en poids, de préférence au moins 5%, d'au moins un sulfate d'un métal alcalino-terreux choisi parmi le calcium, le baryum, le strontium et le magnésium.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition renferme au moins 40% en poids de  $\text{TiO}_2$ , préférentiellement au  
10 moins 60%.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit sulfate est du sulfate de calcium.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la composition renferme également au moins un composé choisi parmi  
15 les argiles, les silicates, le sulfate de titane, les fibres céramiques à une teneur totale inférieure ou égale à 30% en poids, de préférence comprise entre 0,5 et 15%.

5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la composition renferme au moins 60% en poids de  $\text{TiO}_2$ , au moins  
20 0,1% en poids et au plus 20% en poids, avantageusement au plus 15%, préférentiellement au plus 10%, d'un composé dopant ou d'une combinaison de composés dopants choisis parmi les composés de fer, de vanadium, de cobalt, de nickel, de cuivre, de molybdène et de tungstène.

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que le ou  
25 les composés dopants sont des oxydes.

7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le catalyseur a été mis en forme par extrusion.

8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que la section transversale du catalyseur est comprise entre 0,5 et 8mm,  
30 préférentiellement entre 0,8 et 5mm.

9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ledit mélange gazeux est issu d'une installation de cogénération.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03427

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J27/053 B01D53/86 C01B17/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A          | WO 83 02068 A (ELF AQUITAINE)<br>23 June 1983 (1983-06-23)                         |                       |
| A          | EP 0 060 741 A (RHONE POULENC SPEC CHIM)<br>22 September 1982 (1982-09-22)         |                       |
| A          | EP 0 514 682 A (BASF AG)<br>25 November 1992 (1992-11-25)                          |                       |
| A          | EP 0 060 742 A (RHONE POULENC SPEC CHIM)<br>22 September 1982 (1982-09-22)         |                       |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2003

Date of mailing of the international search report

21/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Veefkind, V

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03427

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 8302068                                | A | 23-06-1983          | FR 2518424 A1              | 24-06-1983          |
|                                           |   |                     | AT 385431 B                | 25-03-1988          |
|                                           |   |                     | AT 906482 A                | 15-09-1987          |
|                                           |   |                     | BE 895359 A1               | 31-03-1983          |
|                                           |   |                     | CA 1200676 A1              | 18-02-1986          |
|                                           |   |                     | DE 3249259 A1              | 29-12-1983          |
|                                           |   |                     | DE 3249259 T0              | 29-12-1983          |
|                                           |   |                     | ES 8308223 A1              | 16-11-1983          |
|                                           |   |                     | WO 8302068 A1              | 23-06-1983          |
|                                           |   |                     | GB 2122597 A , B           | 18-01-1984          |
|                                           |   |                     | IT 1155430 B               | 28-01-1987          |
|                                           |   |                     | JP 58502089 T              | 08-12-1983          |
|                                           |   |                     | NL 8220457 A , B,          | 01-11-1983          |
|                                           |   |                     | NL 8220457 T               | 01-11-1983          |
|                                           |   |                     | NO 832946 A , B,           | 16-08-1983          |
|                                           |   |                     | SE 439118 B                | 03-06-1985          |
|                                           |   |                     | SE 8304069 A               | 20-07-1983          |
|                                           |   |                     | SU 1400494 A3              | 30-05-1988          |
|                                           |   |                     | US 4544534 A               | 01-10-1985          |
| EP 0060741                                | A | 22-09-1982          | FR 2501532 A1              | 17-09-1982          |
|                                           |   |                     | AT 9886 T                  | 15-11-1984          |
|                                           |   |                     | CA 1171845 A1              | 31-07-1984          |
|                                           |   |                     | DE 3260981 D1              | 22-11-1984          |
|                                           |   |                     | DK 109582 A , B,           | 14-09-1982          |
|                                           |   |                     | EP 0060741 A1              | 22-09-1982          |
|                                           |   |                     | ES 8401333 A1              | 01-03-1984          |
|                                           |   |                     | JP 1552605 C               | 04-04-1990          |
|                                           |   |                     | JP 58000248 A              | 05-01-1983          |
|                                           |   |                     | JP 61023018 B              | 04-06-1986          |
|                                           |   |                     | MX 7724 E                  | 18-12-1990          |
|                                           |   |                     | MX 172949 B                | 24-01-1994          |
|                                           |   |                     | US 4422958 A               | 27-12-1983          |
|                                           |   |                     | US 4532119 A               | 30-07-1985          |
|                                           |   |                     | US 4485189 A               | 27-11-1984          |
| EP 0514682                                | A | 25-11-1992          | DE 4116364 A1              | 19-11-1992          |
|                                           |   |                     | AT 125465 T                | 15-08-1995          |
|                                           |   |                     | DE 59203011 D1             | 31-08-1995          |
|                                           |   |                     | EP 0514682 A1              | 25-11-1992          |
|                                           |   |                     | US 5227356 A               | 13-07-1993          |
| EP 0060742                                | A | 22-09-1982          | FR 2501662 A1              | 17-09-1982          |
|                                           |   |                     | AT 9678 T                  | 15-10-1984          |
|                                           |   |                     | CA 1167828 A1              | 22-05-1984          |
|                                           |   |                     | DE 3260860 D1              | 08-11-1984          |
|                                           |   |                     | DK 109682 A , B,           | 14-09-1982          |
|                                           |   |                     | EP 0060742 A1              | 22-09-1982          |
|                                           |   |                     | ES 8400719 A1              | 01-02-1984          |
|                                           |   |                     | ES 8404286 A1              | 16-07-1984          |
|                                           |   |                     | JP 1353839 C               | 24-12-1986          |
|                                           |   |                     | JP 58000249 A              | 05-01-1983          |
|                                           |   |                     | JP 61023019 B              | 04-06-1986          |
|                                           |   |                     | MX 7720 E                  | 06-11-1990          |
|                                           |   |                     | US 4427576 A               | 24-01-1984          |

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 02/03427

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 B01J27/053 B01D53/86 C01B17/50

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J B01D C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| A           | WO 83 02068 A (ELF AQUITAINE)<br>23 juin 1983 (1983-06-23)                                     |                               |
| A           | EP 0 060 741 A (RHONE POULENC SPEC CHIM)<br>22 septembre 1982 (1982-09-22)                     |                               |
| A           | EP 0 514 682 A (BASF AG)<br>25 novembre 1992 (1992-11-25)                                      |                               |
| A           | EP 0 060 742 A (RHONE POULENC SPEC CHIM)<br>22 septembre 1982 (1982-09-22)                     |                               |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 février 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/02/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Veefkind, V

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Dem. Internationale No  
 PCT/FR 02/03427

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) |                | Date de<br>publication |
|-------------------------------------------------|---|------------------------|-----------------------------------------|----------------|------------------------|
| WO 8302068                                      | A | 23-06-1983             | FR                                      | 2518424 A1     | 24-06-1983             |
|                                                 |   |                        | AT                                      | 385431 B       | 25-03-1988             |
|                                                 |   |                        | AT                                      | 906482 A       | 15-09-1987             |
|                                                 |   |                        | BE                                      | 895359 A1      | 31-03-1983             |
|                                                 |   |                        | CA                                      | 1200676 A1     | 18-02-1986             |
|                                                 |   |                        | DE                                      | 3249259 A1     | 29-12-1983             |
|                                                 |   |                        | DE                                      | 3249259 T0     | 29-12-1983             |
|                                                 |   |                        | ES                                      | 8308223 A1     | 16-11-1983             |
|                                                 |   |                        | WO                                      | 8302068 A1     | 23-06-1983             |
|                                                 |   |                        | GB                                      | 2122597 A , B  | 18-01-1984             |
|                                                 |   |                        | IT                                      | 1155430 B      | 28-01-1987             |
|                                                 |   |                        | JP                                      | 58502089 T     | 08-12-1983             |
|                                                 |   |                        | NL                                      | 8220457 A , B, | 01-11-1983             |
|                                                 |   |                        | NL                                      | 8220457 T      | 01-11-1983             |
|                                                 |   |                        | NO                                      | 832946 A , B,  | 16-08-1983             |
|                                                 |   |                        | SE                                      | 439118 B       | 03-06-1985             |
|                                                 |   |                        | SE                                      | 8304069 A      | 20-07-1983             |
|                                                 |   |                        | SU                                      | 1400494 A3     | 30-05-1988             |
|                                                 |   |                        | US                                      | 4544534 A      | 01-10-1985             |
| EP 0060741                                      | A | 22-09-1982             | FR                                      | 2501532 A1     | 17-09-1982             |
|                                                 |   |                        | AT                                      | 9886 T         | 15-11-1984             |
|                                                 |   |                        | CA                                      | 1171845 A1     | 31-07-1984             |
|                                                 |   |                        | DE                                      | 3260981 D1     | 22-11-1984             |
|                                                 |   |                        | DK                                      | 109582 A , B,  | 14-09-1982             |
|                                                 |   |                        | EP                                      | 0060741 A1     | 22-09-1982             |
|                                                 |   |                        | ES                                      | 8401333 A1     | 01-03-1984             |
|                                                 |   |                        | JP                                      | 1552605 C      | 04-04-1990             |
|                                                 |   |                        | JP                                      | 58000248 A     | 05-01-1983             |
|                                                 |   |                        | JP                                      | 61023018 B     | 04-06-1986             |
|                                                 |   |                        | MX                                      | 7724 E         | 18-12-1990             |
|                                                 |   |                        | MX                                      | 172949 B       | 24-01-1994             |
|                                                 |   |                        | US                                      | 4422958 A      | 27-12-1983             |
|                                                 |   |                        | US                                      | 4532119 A      | 30-07-1985             |
|                                                 |   |                        | US                                      | 4485189 A      | 27-11-1984             |
| EP 0514682                                      | A | 25-11-1992             | DE                                      | 4116364 A1     | 19-11-1992             |
|                                                 |   |                        | AT                                      | 125465 T       | 15-08-1995             |
|                                                 |   |                        | DE                                      | 59203011 D1    | 31-08-1995             |
|                                                 |   |                        | EP                                      | 0514682 A1     | 25-11-1992             |
|                                                 |   |                        | US                                      | 5227356 A      | 13-07-1993             |
| EP 0060742                                      | A | 22-09-1982             | FR                                      | 2501662 A1     | 17-09-1982             |
|                                                 |   |                        | AT                                      | 9678 T         | 15-10-1984             |
|                                                 |   |                        | CA                                      | 1167828 A1     | 22-05-1984             |
|                                                 |   |                        | DE                                      | 3260860 D1     | 08-11-1984             |
|                                                 |   |                        | DK                                      | 109682 A , B,  | 14-09-1982             |
|                                                 |   |                        | EP                                      | 0060742 A1     | 22-09-1982             |
|                                                 |   |                        | ES                                      | 8400719 A1     | 01-02-1984             |
|                                                 |   |                        | ES                                      | 8404286 A1     | 16-07-1984             |
|                                                 |   |                        | JP                                      | 1353839 C      | 24-12-1986             |
|                                                 |   |                        | JP                                      | 58000249 A     | 05-01-1983             |
|                                                 |   |                        | JP                                      | 61023019 B     | 04-06-1986             |
|                                                 |   |                        | MX                                      | 7720 E         | 06-11-1990             |
|                                                 |   |                        | US                                      | 4427576 A      | 24-01-1984             |